

⑤ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 32 13 413 A1

⑥ Int. Cl. 3:  
**B 01 J 35/04**  
C 07 D 303/04  
C 07 D 307/88  
C 07 D 307/80

④ Unionspriorität: ② ③ ⑤  
07.04.82 CH 2187-82

⑦ Anmelder:  
Schweizerische Aluminium AG, 9905 Chippis, CH

⑧ Vertreter:  
Hiebsch, G., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 7700 Singen

⑨ Erfinder:  
Newson, Eamond J., Dr., 8200 Schaffhausen, CH

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑩ Katalysatorträger

Es wird ein Katalysatorträger für Festbettrektoren, insbesondere für Rethründtrektoren, vorgeschlagen, der vorzugsweise bei ziefkiven Oxidationsreaktionen, vornehmlich zur Herstellung von Acrylamid, Phthalazin- und Maleinsäureanhydrid, Verwendung findet. Der Katalysatorträger (10) ist ein Monolith aus an sich üblichen Katalysatorträgerwerkstoffen, dessen Länge (H) ein Mehrfaches seines Durchmessers (D) beträgt und der mit einer Vielzahl von Löchern (11) auch parallel zur Langachse versehen ist. (32 13 413)

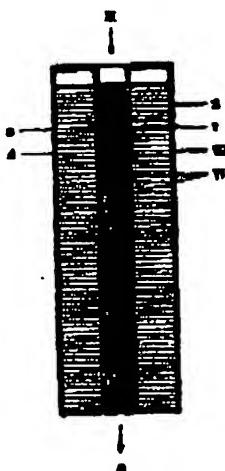


Fig. 1

10.04.00

3213413

- 6 -

Patentansprüche

1. Katalysatorträger für Festbettreaktoren, insbesondere Rohrbündelreaktoren, aus an sich bekannten, porösen oder nicht porösen Katalysatorträgerwerkstoffen,

dadurch gekennzeichnet,

dass dieser monolithisch ausgebildet ist, seine Länge (H) ein Mehrfaches seines Durchmessers (D) beträgt und mit einer Vielzahl von Löchern (11) etwa parallel zur Längsachse versehen ist.

2. Katalysatorträger nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass dieser eine Querschnittsform aufweist, die eine lückenlos aneinander stossende Anordnung mehrerer etwa achsparalleler Katalysatorträger ermöglicht.

3. Katalysatorträger nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass bei Verwendung eines Rohrbündelreaktors die Querschnittsform des Katalysatorträgers etwa der der Rohre (1) entspricht.

4. Katalysatorträger nach mindestens einem der Ansprüche 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Durchmesser/Längen-Verhältnis (D/H) etwa 1 : 10 beträgt.

08/18/00 10:03 REEDFAX → 607 974 3848

NO.058 4004/0104

3213413

3213413

5. Verwendung der Katalysatorträger für selektive Oxi-  
dationsreaktionen, insbesondere zur Herstellung von  
Aethylenoxid, Phthalsäure- und Maleinsäureanhydrid.

100-000-000  
3

3213413

- 2 -

Katalysatorträger

Die Erfindung betrifft einen Katalysatorträger, insbesondere einen Katalysatorträger, der bei selektiven Oxidationen in Festbettreaktoren, vorzugsweise in Rohrbündelreaktoren, z.B. zur Herstellung von Aethylenoxid, Phthalsäureanhydrid und Maleinsäureanhydrid, verwendet wird.

Selektive Oxidationsreaktionen, z.B. die Umsetzung von 10 o-Xylol und Luft zu Phthalsäureanhydrid, werden in Reaktoren mit Festbettkatalysatoren durchgeführt, wobei die Reaktanten gasförmig vorliegen. Die eigentliche Reaktion ist eine Gas-fest-Reaktion. Die gasförmigen Reaktanten passieren den Katalysator, die feste Phase, gewöhnlich bei höheren Temperaturen und Drücken und reagieren an der Phasengrenze. Die Produkte verlassen mit dem nicht reagierten Anteil des Gasstroms den Reaktor und werden anschließend von diesem getrennt.

20 Die Reaktion läuft gewöhnlich so schnell ab, dass nur eine sehr geringe Oberflächenschicht der auf die Katalysatorträger aufgebrachten Katalysatorsubstanz, etwa 100 - 200 µ, aktiv an der Reaktion beteiligt ist.

25 Die Reaktionen sind üblicherweise exotherm. Deswegen ist es nötig, die Reaktoren zu kühlen, was üblicherweise mit Hilfe einer Salzschmelze geschieht. Konventionell besteht ein Reaktor aus Röhren, in denen sich der Katalysator befindet.

08/18/00 10:03 REEDFAX → 607 974 3848

NU. 600 1000

3213413  
4  
- 6 -

Als Katalysatorträger werden Partikel von vielfältiger Gestalt, z.B. Kugeln, Ringe, Zylinder, verwendet. Derartige Katalysatorträger sind z.B. in GB-PS 1 547 338, US-PS 4 036 783, EP-Anm.-17 865 beschrieben. Die Röhren werden mit dem Katalysatorträger, nachdem dieser oberflächlich mit der Katalysatorsubstanz versehen wurde, durch gewöhnliches Einschütten gefüllt, wobei der Katalyt - Katalysatorträger mit Katalysatorsubstanz - sich in lockerer Packung in den Röhren befindet.

10

Bei Oxidationsreaktionen, beispielsweise der oben beschriebenen Art, müssen grosse Gasmengen - Kohlenwasserstoffe und ein grosser Überschuss an Luft - durch den Reaktor geleitet werden, wodurch ein starker Druckabfall zwischen Reaktoreingang und Reaktorausgang entsteht. Es sind daher Pumpen notwendig, die die gewünschten Gasmengen durch den Reaktor treiben. Der dafür notwendige Aufwand ist erheblich und es ist seit langem der Wunsch, durch verfahrenstechnische Mittel diesen so gering wie möglich zu halten.

20

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher, einen Katalysatorträger für Festbettreaktoren, insbesondere Rohrbündelreaktoren, bereit zu stellen, der 1. leicht handhabbar ist und 2. zwischen Eingang und Ausgang des Reaktors einen geringen Druckabfall erzeugt.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass anstelle von Katalysatorträgerpartikeln monolithische Katalysatorträger verwendet werden, wobei die Länge H des einzel-

101-004-002

3213413

5

- 7 -

nen Katalysatorträgers ein Mehrfaches des Durchmessers D beträgt und mit einer Vielzahl Löchern etwa parallel zur Längssachse versehen ist. Die monolithischen Katalysatorträger haben eine Länge von einigen cm bis etwa 20 cm oder in besonderen Fällen gar darüber und vorzugsweise eine der Röhren des Reaktors entsprechende Querschnittsform. In der einfachsten Ausführungsform ist der Querschnitt kreisförmig und der Durchmesser des Katalysatorträgermonoliths geringfügig kleiner als der innere Rohrdurchmesser des Reaktors. Vorzugsweise ist das Durchmesser-/Längenverhältnis D/B etwa 1 : 10. Die Löcher dienen zur Bereitstellung der notwendigen grossen Oberfläche für katalytische Reaktionen. Die Zahl der Löcher und damit die Oberflächengröße muss selbstverständlich der betreffenden Reaktion angepasst werden.

Zur Herstellung der erfindungsgemässen monolithischen Katalysatorträger finden grundsätzlich alle Materialien Anwendung, die bisher auch für die herkömmlichen Katalysatorträgerpartikel verwendet wurden, z.B. Metalle wie Aluminium und Eisen oder keramische Rohstoffe wie Tonerde, Porzellan oder Silikate (Magnesium-, Aluminium-, Zirkonsilikat). Diese Stoffe werden üblicherweise in nichtporösem Zustand verwendet. Im Rahmen der Erfindung soll aber auch liegen, dass diese Stoffe so verarbeitet werden, dass sie im Endzustand poröse Oberflächen oder gar durchgehende Poren bilden, welche zusätzlich die Gesamtoberfläche des Katalysatorträgers vergrössern.

08/18/00 10:04 REEDFAX → 607 974 3848

- 4 -  
6

3213413

Das Füllen der Rohre des Reaktors geschieht in der einfachsten Weise dadurch, dass die oberflächlich mit aktiver Katalysatoraubstanz versehenen monolithischen Katalysatorträger einzeln nacheinander in die Rohre geschoben werden.

5

Es können auch mehrere erfindungsgemäße Katalysatorträger in schräparalleler Lage nebeneinander in einem Reaktorrohr liegen. In einem solchen Fall empfiehlt sich, die Querschnittsform des erfindungsgemäßen Katalysatorträgers so 10 zu wählen, dass eine lückenlos aneinander stossende Anordnung der Katalysatorträger ermöglicht wird. Beispielsweise wären Querschnitte in Form von Quadraten, Sechsecken oder gleichseitigen Dreiecken, gegebenenfalls in Kombination, geeignet. Der Rohrquerschnitt sollte entsprechend angepasst 15 sein.

Aufgrund der vorbestimmten Anordnung der Katalysatorträger und damit auch der vorbestimmten Anordnung des freien Volumens im Reaktor lässt sich der Druckabfall zwischen Reaktoreingang und Rektorausgang exakt vorherbestimmen und durch Wahl der Lochdurchmesser und/oder Anzahl Löcher in jedem einzelnen monolithischen Katalysatorträger den gewünschten Bedingungen anpassen, d.h. so gering als möglich halten. Durch Verwendung erfindungsgemässer monolithischer 25 Katalysatorträger unterschiedlicher Oberfläche in bestimmten Rektorabschnitten lässt sich zudem die Reaktion gezielt führen. So ist es z.B. möglich, den Hot-Spot zu unterdrücken.

08/18/00 10:04 REEDFAX → 607 974 3848

NO.058 P009/015

10.04.02

- 5 -

3213413

Die Vorteile, die die Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatorträger bieten, sind im wesentlichen die höhere Selektivität bei der Reaktion und die energieeffizientere Prozessführung, was zu höherer Ausbeute des gewünschten Produktes führt.

Anwendung Finden die erfindungsgemäßen monolithischen Katalysatorträger insbesondere bei selektiven Oxidationsreaktionen zur Herstellung von Acrylenoxid, Phthaläureanhydrid und Maleinsäureanhydrid.

Weitere Vorteile, Merkmale und Einzelheiten der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung bevorzugter Ausführungsbeispiele sowie anhand der Zeichnung; diese zeigt in

Fig. 1: Den schematisierten Längsschnitt durch ein Reaktorrohr mit angrenzender Salzschmelzkühlung;

Fig. 2: schematisch im Aufriss, teilweise geschnitten, einen monolithischen Katalysatorträger,

Fig. 3: den Katalysatorträger von Fig. 2 im Grundriss;

Fig. 4 und 5:

Ergebnisse von Vergleichsversuchen unter Verwendung des erfindungsgemäßen monolithischen Katalysatorträgers und der herkömmlichen Katalysatorträgerpartikel bei der Herstellung von Phthaläureanhydrid aus o-Xylool.

08/18/00 10:04 REEDFAX → 607 974 3848

NO.058 P010/015

J.I.J. 1974-10-13

3213413

Fig. 1 zeigt einen Ausschnitt aus einem Reaktor mit einem Rohr 1 und Rohrwandungen 2,3 der angrenzenden, nicht eingezeichneten Röhre. In dem Rohr 1 befinden sich übereinanderliegend und längsgerichtet die erfindungsgemässen, mit Katalysatorsubstanz versehenen Katalysatorträger 10, welche mit einer Vielzahl Längslöchern 11 versehen sind. Umgeben ist das Rohr von einer Salzschmelze 4 zur Kühlung. Die Reaktanten treten am Eingang B ein, das Produkt verlässt das Reaktorrohr 1 beim Ausgang A.

10

Die Fig. 4 und 5 geben in grafischer Darstellung die Umsetzung von o-Xylol und Luft zu Phthalsäureanhydrid in Abhängigkeit von der Temperatur wieder, wobei jeweils die Kurven I die Ausbeuten unter Verwendung eines konventionellen Katalysatorträgers - Kugeln mit einem Durchmesser von 6 mm - und die Kurven II die Ausbeuten bei analoger Versuchsführung unter Verwendung des erfindungsgemässen monolithischen Katalysatorträgers - Querschnitt kreisförmig, Durchmesser 21 mm, Länge 20 cm, 92 Löcher pro  $\text{cm}^2$  - zeigen.

20

Es wurde für alle Versuche angestrebt, gleich grosse katalytisch aktive Oberflächen einzusetzen. Da dieses nicht vollends möglich war und es andererseits bekannt ist, dass für die betreffende Reaktion Vanadium das katalytisch wesentlich wirkende Element darstellt, wurde der Anteil an Vanadium bei den Versuchen unter Verwendung der kugelförmigen Katalysatorträger gegenüber den mit den erfindungsgemässen monolithischen Katalysatorträgern mehr als verdoppelt. So

08/18/00 10:04 REEDFAX → 607 974 3848

NO.058 P011/015

100-114-002

3213413

- 7 -

enthieilt der herkömmliche kugelförmige Katalysatorträger eine aktive Katalysatorsubstanz mit 1,62 % V neben 1,88 % Ti und 0,25 % K und der erfindungsgemäße monolithische Katalysatorträger nur 0,73 % V neben 2,80 % Ti und 0,10 % K.

5

Alle Versuche wurden mit Hilfe eines 1 Meter langen Laborreaktors mit einem Bohr von 22 mm innerem Durchmesser durchgeführt. Eine Salzschmelze diente zur Kühlung. Die Versuche, die zu den Ergebnissen gemäß Fig. 4 führten, 10 wurden mit 2,8 g/Std. o-Xylol und die Versuche, deren Ergebnisse in Fig. 5 dargelegt sind, mit 4,4 g/Std. o-Xylol durchgeführt.

Wie aus den Figuren 4 und 5 hervorgeht, sind die Ausbeuten 15 % bei den Versuchen, bei denen der erfindungsgemäße Katalysatorträger zum Einsatz kam – Kurven II –, in allen Temperaturbereichen grösser als bei den entsprechenden Vergleichsversuchen, in denen die herkömmlichen Katalysatorträger verwendet wurden. Der Druckabfall zwischen Ein- und 20 Ausgang 8,A des Reaktorrohrs 1 betrug bei Verwendung der kugelförmigen Katalysatorträger 1 bar (Fig. 4) bzw. 1,5 bar (Fig. 5). Bei Verwendung der erfindungsgemässen monolithischen Katalysatorträger waren es nur noch 0,25 bzw. 0,37 bar. Der Druckabfall verminderte sich somit bei Verwendung 25 des erfindungsgemässen monolithischen Katalysatorträgers auf etwa 1/4 des Druckabfalls, der sich bei Verwendung der kugelförmigen Katalysatorträger aufbaut.

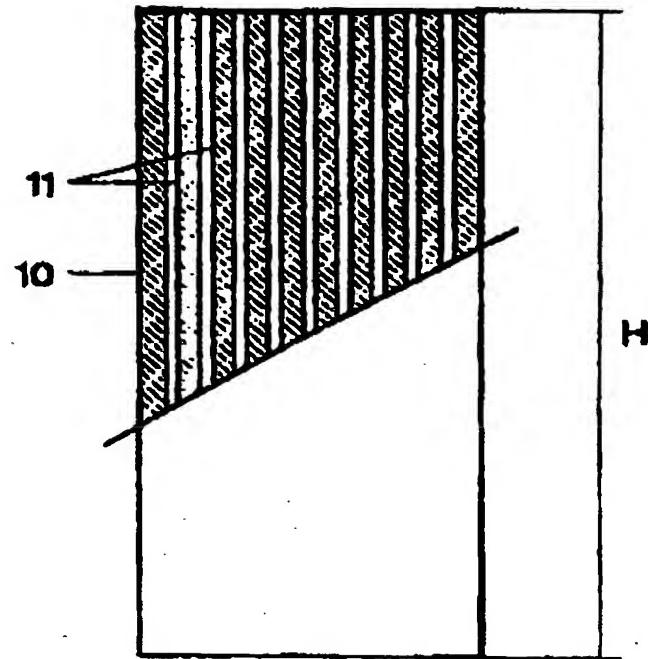
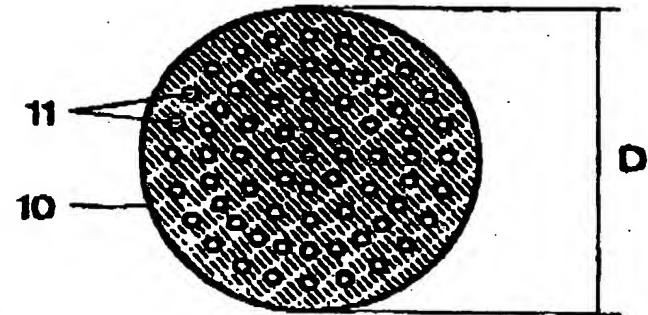
08/18/00 10:05 REEDFAX → 607 974 3848

NO.059 P012/015

**10****Leerseite**

08/18/00 10:05 REEDFAX → 607 974 3848

NO. 058 P013/015

10 04 00  
-11-3213413  
P 3213413 4-4.1**Fig. 2****Fig. 3**

10.04.80

Fig. 4

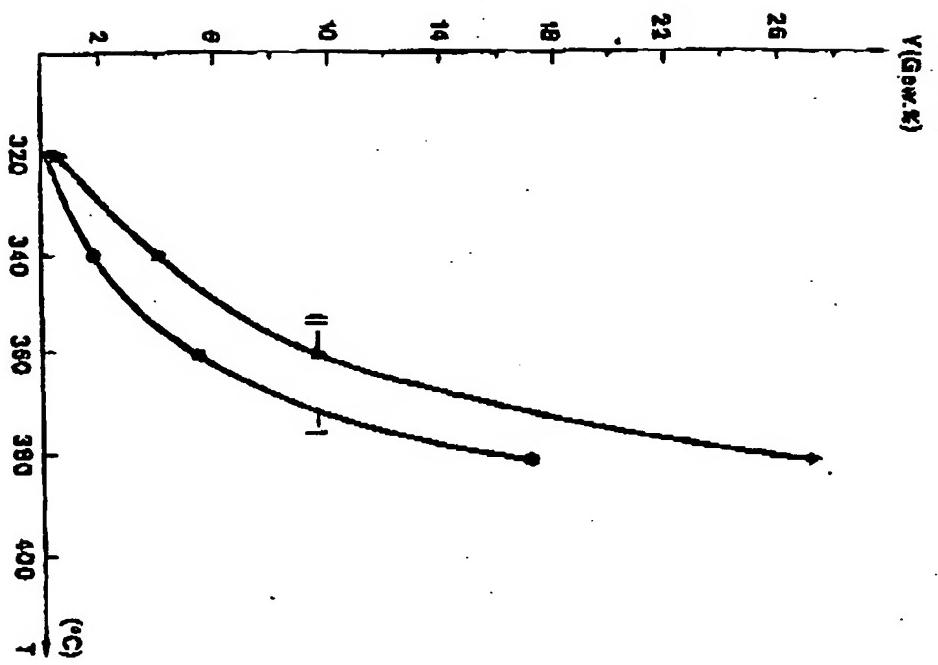
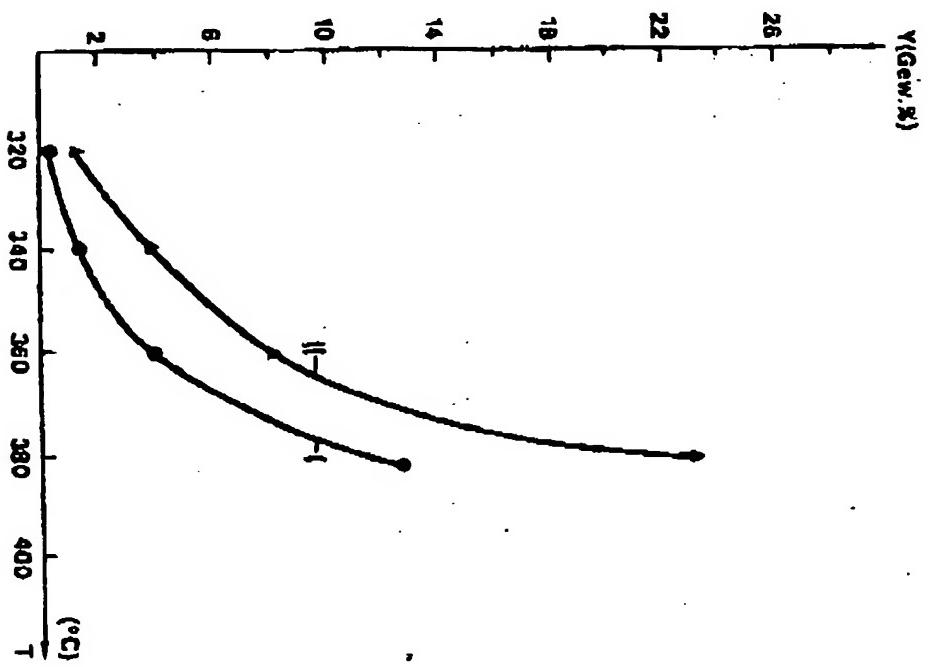


Fig. 5



3213413

-12-

08/18/00 10:05 REEDFAX → 607 974 3848

NO. 058 P015/015

10 04 00

-13-

Nummer:  
Int. Cl.<sup>3</sup>:  
Anmeldetag:  
Offenlegungstag:

3213413  
B01J 35/04  
10. April 1982  
13. Oktober 1983

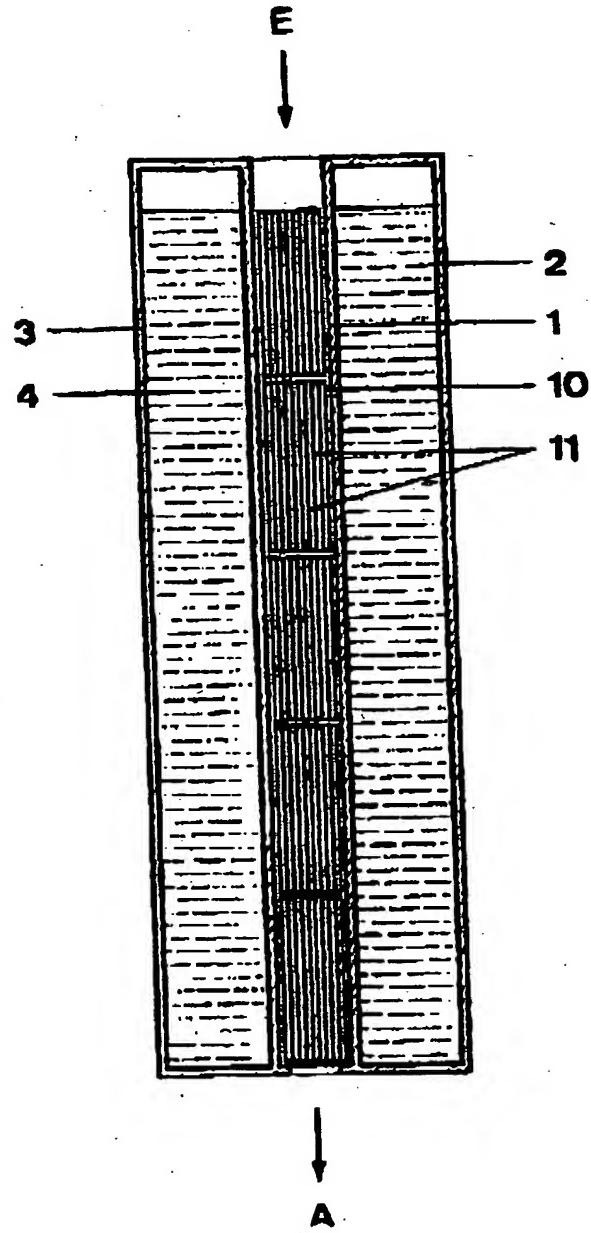


Fig. 1

**DE 3 212 413 A1: Catalyst supp rt**

- Background: The use of monoliths/honeycombs for application in the processes for ethylenoxid, phthalic anhydride (PA) and maleic anhydride is described. All 3 reactions are partial oxidations, highly exothermic and very sensitive to temperature (high temperature cause run away/hot spots due to total oxidation to CO<sub>2</sub>). The type of reactor used are multi tubular reactors. The key advantages mentioned in the text body are (a) the low pressure drop, which is desired by the operators due to the large excess gas flows, and (b) that with the help of stacking of different cell densities the activity profile can be adjusted to better control the reaction and avoid hot spot formation. The patent is hold by "Schweizerische Aluminium AG" which sometimes turned into Alusuisse AG and is now part of another group and I do not know the current name (to many changes...). They are a key competitor to Wacker in the PA process (Eberle told me that during one of the meetings). I will get back to Eberle and ask him about his position to this patent and how it effects the postreactor.
- Claims:
  - Catalyst support for fixed bed reactors, especially multitubular reactors, in shape of monoliths with holes and a Length/Diameter ratio significantly larger 1.
  - A support as described above which has a shape that allows for no gap inbetween two pieces stacked on each other.
  - A support as described above which has a shape that is approximately of the shape of the tubes.
  - A support as described above which has a shape that has a length to diameter ratio of ca. 10:1.
  - A support as described above used for selective oxidations, especially ethylenoxid, phthalic anhydride (PA) and maleic anhydride